

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-024590

(43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.Cl.

B32B 27/40
D06N 3/14

(21)Application number : 07-174593

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 11.07.1995

(72)Inventor : IWATA SHIZUO
KATO SHINYA
ASHIDA TETSUYA
YONEDA HISAO
HIRAI KOJI

(54) LAMINATE HAVING POLYURETHANE LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a laminate which is excellent in frictional melting resistance, abrasion resistance, bleed whitening resistance, flexibility, bending, appearance, and touch by forming a melt-molded layer of thermoplastic polyurethane prepared from specified polyester polyol, organic diisocyanate and a chain stretching agent on a fibrous substrate layer.

SOLUTION: A laminate has a thermoplastic polyurethane layer and a fibrous substrate layer. The polyurethane layer is a polyurethane melt-molded layer which is obtained by reacting polyester polyol of 1000-4000 number average molecular weight (a mole), organic diisocyanate (b mole), and a chain stretching agent (c mole) in a ratio to meet an equation of $1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10$. The concentration of the ester group of polyester polyol used in the preparation of thermoplastic polyurethane is 0.08-0.17, the enthalpy of crystallization is 70J/g or less, and the number of hydroxyl groups in a molecule is 2.01-2.08.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-24590

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	27/40		B 3 2 B	27/40
D 0 6 N	3/14		D 0 6 N	3/14

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平7-174593	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成7年(1995)7月11日	(72) 発明者	岩田 志都夫 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	加藤 晋哉 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	芦田 哲哉 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン層を有する積層体

(57) 【要約】

【構成】 数平均分子量が1000～4000のポリエステルポリオール(aモル)、有機ジイソシアネート(bモル)および鎖伸長剤(cモル)を、式： $1.00 \leq b/(a+c) \leq 1.10$ を満足する割合で反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンであって、前記ポリエステルポリオール(a)のエステル基濃度(エステル結合数/全炭素原子数)が0.08～0.17であり、かつ結晶化エンタルピー(ΔH)が70J/g以下であり、さらに1分子当たりの水酸基の数が2.01～2.08個である熱可塑性ポリウレタンの溶融成形層、並びに繊維質基体層からなる積層体。

【効果】 本発明の積層体は、耐摩擦溶融性、耐摩耗性、耐ブリード白化性に優れ、しかも引張強さなどの力学的性質、耐水性等の耐久性、耐寒性などの特性においても良好であり、柔軟性や屈曲性にも富んでいる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリウレタン層および繊維質基体層を有する積層体であって、熱可塑性ポリウレタン層が、数平均分子量が 1000～4000 のポリエステルポリオール (a)、有機ジイソシアネート (b) および鎖伸長剤 (c) を、下記の数式 (1)：

$$1.00 \leq b / (a + c) \leq 1.10 \quad (1)$$

(式中、a はポリエステルポリオールのモル数、b は有機ジイソシアネートのモル数、c は鎖伸長剤のモル数を示す) を満足する割合で反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンの溶融成形層であり、しかも熱可塑性ポリウレタンの製造に用いられる前記ポリエステルポリオール (a) のエステル基濃度 (エステル結合数/全炭素原子数) が 0.08～0.17 であり、かつ結晶化エンタルピー (ΔH) が 70 J/g 以下であり、さらに 1 分子当たりの水酸基の数が 2.01～2.08 個であることを特徴とする積層体。

【請求項 2】 数式 (1) における $b / (a + c)$ の値が、1.005～1.10 の範囲である請求項 1 記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱可塑性ポリウレタン層および繊維質基体層を有する積層体に関する。詳細には、本発明は、耐摩擦溶融性、耐摩耗性、耐ブリード白化性に優れ、しかも引張強さなどの力学的性質、耐水性等の耐久性、耐寒性などの特性においても良好であり、柔軟性や屈曲性にも富んでいて、スポーツ用品、靴、鞆、バックなどの袋状物、箱状物、家屋などの建築物の内装材、家具用の化粧材、衣料などの広範囲な用途に有効に使用することのできる熱可塑性ポリウレタン層および繊維質基体層を有する積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 繊維質基体の表面に有孔または無孔の熱可塑性エラストマー層を設けた皮革様の外観を有する積層体は、その低価格、耐水性、耐汚染性、軽量性などの特性を活かして天然皮革の代替物として従来から広く用いられている。そして従来の皮革様の積層体では、熱可塑性エラストマーよりなる表層は、①熱可塑性エラストマーを押出成形してフィルムを製造した後、このフィルムを接着剤を用いたり加熱して繊維質基体と積層させる方法；②熱可塑性エラストマーを溶解した溶液を繊維質基体に塗布し熱可塑性エラストマーに対して相溶性の低い溶剤や水などで熱可塑性エラストマーを析出させて繊維質基体の表面に熱可塑性エラストマー層を形成する方法；③熱可塑性エラストマーを溶解した溶液を繊維質基体上に塗布した後、溶剤を熱風乾燥などによって除去して熱可塑性エラストマー層を表面に形成させる方法などにより形成されている。そして、それらの場合に、熱可塑性エラストマー表層への絞付けに当たっては、加熱ロ

ールによって型押しする方法、熱可塑性エラストマーフィルムの押出成形時に同時に賦型して絞付けする方法などが採用されている。また、繊維質基体層上にポリウレタン層を設けた積層体の製法としては、繊維質基体上にポリウレタン溶液をグラビアロール、スプレーなどによって塗布する方法が従来から知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記した従来の皮革様の積層体の場合は、熱可塑性エラストマーの柔軟性や風合を活かすことに重点が置かれているために、耐摩擦溶融性、耐摩耗性などの特性が低く、また耐水性、耐寒性、耐久性などの性能なども充分であるとはいえない。そのため、苛酷な摩耗などに耐えることが必要な用途には、熱可塑性エラストマー層の厚さを厚くすることが行われているが、その場合には、柔軟性や風合が損なわれるという欠点があり、柔軟性や風合を保ちながら耐摩擦溶融性、耐摩耗性などの特性に優れ、しかも引張強さ、耐水性、耐寒性、耐久性などの諸特性にも従来の皮革様の積層体と比べて遜色のないことが求められている。また、上記の繊維質基体層上にポリウレタン層を設けた積層体の製法を採用すると、1 回の塗布操作で所望の厚みのポリウレタン層を形成することができず、塗布回数が多くなる。しかも本発明で使用する熱可塑性ポリウレタンを溶剤に溶解させて得られる溶液は高粘性であることから加工性が著しく低く、その上得られる積層体の耐摩擦溶融性および耐摩耗性は不満足なものとなる。

【0004】 本発明の目的は、柔軟で良好な風合を保ちながら、耐摩擦溶融性、耐摩耗性、耐ブリード白化性に優れ、しかも引張強さなどの力学的性質、耐水性、耐寒性、耐久性などの諸特性でも従来の皮革様の積層体と比べて遜色のない、熱可塑性エラストマー層および繊維質基体層からなる積層体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成すべく本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、1 分子当たりの水酸基の数が 2.01～2.08 個である特定のポリエステルポリオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤からなる熱可塑性ポリウレタンの溶融成形層を繊維質基体層上に形成して得られる積層体が、耐摩擦溶融性、耐摩耗性および耐ブリード白化性に優れ、しかも引張強さなどの力学的性質、耐水性等の耐久性、耐寒性などの諸特性でも従来のものと遜色がなく、更に良好な柔軟性、屈曲性、皮革様の外観および手触りを有し、種々の用途に有効に使用できることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成した。

【0006】 すなわち、本発明は、熱可塑性ポリウレタン層および繊維質基体層を有する積層体であって、熱可塑性ポリウレタン層が、数平均分子量が 1000～4000 のポリエステルポリオール (a)、有機ジイソシア

ネート (b) および鎖伸長剤 (c) を、下記の数式 (1) :

$$1.00 \leq b / (a + c) \leq 1.10 \quad (1)$$

(式中、a はポリエステルポリオール、b は有機ジイソシアネートのモル数、c は鎖伸長剤のモル数を示す) を満足する割合で反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンの溶融成形層であり、しかも熱可塑性ポリウレタンの製造に用いられる前記ポリエステルポリオール (a) のエステル基濃度 (エステル結合数/全炭素原子数) が 0.08 ~ 0.17 であり、かつ結晶化エンタルピー (ΔH) が 70 J/g 以下であり、さらに 1 分子当たりの水酸基の数が 2.01 ~ 2.08 個であることを特徴とする積層体である。

【0007】熱可塑性ポリウレタン (以下、これをポリウレタンと略称する場合がある) の製造に用いられるポリエステルポリオール (a) は、実質的にポリオール単位およびジカルボン酸単位から構成される。

【0008】ポリエステルポリオール (a) を構成するポリオール単位としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオールなどの 1 分子中に 1 級水酸基を 2 個含有する低分子ジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、メチルグリコキシドなどの 1 分子中に水酸基を 3 個以上含有する低分子ポリオールから誘導される単位を挙げることができ、これらのうち 1 種または 2 種以上を含ませることができる。これらのなかでも、耐摩擦溶融性および耐加水分解性に優れたポリウレタンが得られる点から 1,9-ノナンジオール単位を含ませることが好ましく、耐寒性に優れたポリウレタンが得られる点から 3-メチル-1,5-ペンタンジオール単位を含ませることが好ましく、耐摩擦溶融性および耐熱強度に優れたポリウレタンが得られる点からトリメチロールプロパンを含ませることが好ましい。

【0009】ポリエステルポリオール (a) を構成するジカルボン酸単位としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの飽和脂環族ジカルボン酸；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸；テトラブロモフタル酸などのハロゲン含有ジカルボン酸；これらのエステル形成性誘導体、またはこれらの酸無水物などから誘導される単位を 1 種または 2 種以上含ませることができる。さらに、必要に応じて、トリメリット酸、ピロメリット酸などの 3 官能以上

の多塩基酸から誘導される単位を少量含んでいてもよい。これらのなかでも、得られるポリウレタンの耐摩擦溶融性、耐加水分解性がより優れている点から、アジピン酸、アゼライン酸、イソフタル酸から誘導される単位を含ませることが好ましい。

【0010】ポリエステルポリオール (a) は、エステル基濃度 (1 分子中のエステル結合数を 1 分子中の全炭素原子数で除した数値) が 0.08 ~ 0.17 の範囲であることが必要であり、得られるポリウレタンの耐摩擦溶融性、耐熱強度および溶融成形性がさらに優れている点から、0.10 ~ 0.16 の範囲であることが好ましい。ポリエステルポリオールのエステル基濃度が 0.08 未満の場合には、得られるポリウレタンの溶融成形性、耐寒性が低下し、またエステル基濃度が 0.17 より大きい場合には、得られるポリウレタンの耐摩擦溶融性、耐熱強度および耐加水分解性が低下する。

【0011】さらに、ポリエステルポリオール (a) は、結晶化エンタルピー (ΔH) が 70 J/g 以下であることが必要である。ポリエステルポリオールの結晶化エンタルピー (ΔH) が 70 J/g より大きい場合には、得られるポリウレタンの耐寒性が著しく低下し、低温 (例えば -30℃) 雰囲気下においてクラックなどが発生しやすくなる。ポリエステルポリオール (a) の結晶化エンタルピー (ΔH) を 70 J/g 以下とする方法としては、例えば、①ポリエステルポリオール (a) を構成するポリオール成分として、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオールなどの側鎖にメチル基を有する低分子ジオール成分を単独で、またはこれらの側鎖にメチル基を有する低分子ジオール成分と直鎖のジオール成分とを併用する方法；あるいは②ポリエステルポリオール (a) を構成するジカルボン酸成分として、イソフタル酸、オルトフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族ジカルボン酸成分とを併用する方法などを挙げることができる。なお、本発明でいう結晶化エンタルピー (ΔH) は、いずれも下記の実施例の項に記載した方法により測定した値をいう。

【0012】さらに、ポリエステルポリオール (a) は、1 分子当たりの水酸基の数が 2.01 ~ 2.08 個の範囲であることが必要であり、2.01 ~ 2.07 の範囲であることが好ましく、2.02 ~ 2.06 の範囲であることがより好ましい。ポリエステルポリオール (a) の 1 分子当たりの水酸基の数が 2.01 個未満の場合には、得られるポリウレタンの分子量が十分に増加せず、耐摩擦溶融性、耐熱強度が低下する。一方、1 分子当たりの水酸基の数が 2.08 個より大きいと、得られるポリウレタンの耐熱強度が低下するとともに、成形温度が高くなるために、成形する際にポリウレタンが熱劣化しやすくなり、溶融成形性が悪化する。ポリエステ

ルポリオール(a)の1分子当たりの水酸基の数を2.01~2.08個とする方法としては、例えば、①ポリエステルポリオール(a)を構成するポリオール成分として、1分子中に1級水酸基を2個有する低分子ジオール成分と、1分子中に水酸基を3個以上有する低分子ポリオール成分とを、ポリエステルポリオールの1分子当たりの水酸基の数が上記の範囲になるように任意の割合で併用する方法；あるいは、②1分子当たり水酸基を2個有するポリエステルジオールと、1分子当たり水酸基を2個より多く有するポリエステルポリオールとを、

ポリエステルポリオールの1分子当たりの水酸基の数が上記の範囲になるように任意の割合で併用する方法などを挙げることができる。
【0013】ポリエステルポリオール(a)の数平均分子量は、得られるポリウレタンの力学的性質、耐摩擦溶解性、耐摩耗性、低温特性、熔融成形性等の観点から、1000~4000であることが必要であり、1500~3500であることが好ましい。ポリエステルポリオール(a)の数平均分子量が1000よりも低いと、得られるポリウレタンの引張強さなどの力学的性質、耐摩擦溶解性、耐摩耗性、低温特性が低下し、4000を越えると得られるポリウレタンを押出成形する場合に、フィッシュアイなどのブツが発生し、吐出量の安定性の確保が困難になる。なお、本明細書でいうポリエステルポリオールの数平均分子量は、いずれもJIS K 1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

【0014】ポリエステルポリオール(a)は、前述のポリオール成分およびジカルボン酸成分、またはこれらのエステル化物を用いて、従来既知のエステル交換反応、直接エステル化反応などによって重縮合させることにより製造される。その場合に、重縮合反応はチタン系またはスズ系の重縮合触媒の存在下に行うことができるが、チタン系触媒を用いた場合には、重縮合反応の終了後にポリエステルポリオールに含まれるチタン系重縮合触媒を失活させておくのが好ましい。

【0015】ポリエステルポリオール(a)の製造に当たってチタン系重縮合触媒を用いる場合には、従来からポリエステルポリオールの製造に使用されているチタン系重縮合触媒のいずれもが使用でき、特に制限されないが、好ましいチタン系重縮合触媒の例としては、チタン酸、テトラアルコキシチタン化合物、チタンアシレート化合物、チタンキレート化合物などを挙げることができる。より具体的には、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラステアシルチタネートなどのテトラアルコキシチタン化合物、ポリヒドロキシチタンステアレート、ポリイソプロポキシチタンステアレートなどのチタンアシレート化合物、チタンアセチルアセテート、トリエタノールアミンチタネート、チタンアンモ

ニウムラクテート、チタンエチルラクテート、チタンオクチレングリコレートなどのチタンキレート化合物を挙げることができる。

【0016】チタン系重縮合触媒の使用量は、目的とするポリエステルポリオールおよびそれを用いて製造するポリウレタンの内容などに応じて適宜調節することができ、特に制限されないが、一般に、ポリエステルポリオールを形成するための反応成分の全重量に対して、約0.1~50ppmであるのが好ましく、約1~30ppmであるのがより好ましい。

【0017】ポリエステルポリオールに含まれるチタン系重縮合触媒の失活方法としては、例えば、①エステル化反応の終了により得られたポリエステルポリオールを加熱下に水と接触させて失活する方法；②該ポリエステルポリオールをリン酸、リン酸エステル、亜リン酸、亜リン酸エステルなどのリン化合物で処理する方法などを挙げることができる。水と接触させてチタン系重縮合触媒を失活させる場合には、エステル化反応により得られたポリエステルポリオールに水を1重量%以上添加し、70~150℃、好ましくは90~130℃の温度で1~3時間加熱するとよい。チタン系重縮合触媒の失活処理は常圧下で行っても、または加圧下で行ってもよい。チタン系重縮合触媒を失活させた後に系を減圧にすると、失活に使用した水分を除去することができて望ましい。

【0018】ポリウレタンの製造に用いられる有機ジイソシアネート(b)の種類は特に制限されず、通常のポリウレタンの製造に従来から使用されている有機ジイソシアネートのいずれもが使用可能であり、分子量500以下のものが好ましい。有機ジイソシアネートとしては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類や、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネートなどの脂肪族または脂環式ジイソシアネート類などを挙げることができる。これらの有機ジイソシアネートのうち、1種または2種以上が使用される。これらのなかでも、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートまたはp-フェニレンジイソシアネートを使用するのが好ましい。また、トリフェニルメタントリイソシアネートなどの3官能以上のポリイソシアネートを、必要に応じて少量使用することもできる。

【0019】ポリウレタンの製造に用いられる鎖伸長剤としては、通常のポリウレタンの製造に従来から使用されているいずれもが使用でき、特に制限されないが、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2

個以上有する、分子量300以下の低分子化合物を使用するのが好ましい。例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、キシリレングリコールなどのジオール類や、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、ピペラジン、ピペラジン誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類、アミノエチルアルコール、アミノプロピルアルコールなどのアミノアルコール類などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上が使用される。

【0020】ポリウレタンの製造にあたっては、前述のポリエステルポリオール(a)、有機ジイソシアネート(b)および鎖伸長剤(c)を、下記の数式(1)を満足する割合で反応させる必要がある。

【0021】

$$1.00 \leq b / (a + c) \leq 1.10 \quad (1)$$

(式中、aはポリエステルポリオールのモル数、bは有機ジイソシアネートのモル数、cは鎖伸長剤のモル数を示す)

【0022】数式(1)における $b / (a + c)$ の値が1.00未満では、得られるポリウレタンの溶融成形後の数平均分子量が十分に高い水準に維持されないことから、耐熱強度、耐摩擦溶融性が不十分となる。一方、 $b / (a + c)$ の値が1.10より大きい場合には、得られるポリウレタンの溶融成形性が不良となる。得られるポリウレタンの耐熱性、溶融成形性などの諸性能が特に良好になることから、 $b / (a + c)$ の値が1.005~1.10の範囲であることが好ましく、1.005~1.05の範囲であることがより好ましく、1.01~1.04の範囲であることがさらに好ましい。

【0023】ポリウレタンを製造する場合に、前述のポリエステルポリオール(a)のほかに、必要に応じて、ポリカーボネートジオールなどの他の高分子ポリオールを少量使用してもよい。

【0024】ポリウレタンは、スズ系ウレタン化触媒をスズ原子の量に換算して0.5~15ppm含有しているのが好ましい。スズ系ウレタン化触媒を0.5ppm以上含有させると、成形後もポリウレタンの数平均分子量が十分に高い水準に維持されるため、ポリウレタン本来の物性が効果的に発現する。スズ系ウレタン化触媒の含有量がスズ原子換算で15ppmを越えると、耐加水分解性、熱安定性などの性能が低下する傾向があるため好ましくない。

【0025】スズ系ウレタン化触媒としては、例えば、オクチル酸スズ、モノメチルスズメルカプト酢酸塩、モノブチルスズトリアセテート、モノブチルスズモノオク

チレート、モノブチルスズモノアセテート、モノブチルスズマレイン酸塩、モノブチルスズマレイン酸ベンジルエステル塩、モノオクチルスズマレイン酸塩、モノブチルスズマレイン酸ベンジルエステル塩、モノオクチルスズマレイン酸塩、モノオクチルスズチオジプロピオン酸塩、モノオクチルスズトリス(イソオクチルチオグリコール酸エステル)、モノフェニルスズトリアセテート、ジメチルスズマレイン酸エステル塩、ジメチルスズビス(エチレングリコールモノチオグリコレート)、ジメチルスズビス(メルカプト酢酸)塩、ジメチルスズビス(3-メルカプトプロピオン酸)塩、ジメチルスズビス(イソオクチルメルカプトアセテート)、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジステアレート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレイン酸塩、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジブチルスズマレイン酸エステル塩、ジブチルスズビス(メルカプト酢酸)、ジブチルスズビス(メルカプト酢酸アルキルエステル)塩、ジブチルスズビス(3-メルカプトプロピオン酸アルコキシブチルエステル)塩、ジブチルスズビス(オクチルチオグリコールエステル)塩、ジブチルスズビス(3-メルカプトプロピオン酸)塩、ジオクチルスズマレイン酸塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズビス(イソオクチルメルカプトアセテート)、ジオクチルスズビス(イソオクチルチオグリコール酸エステル)、ジオクチルスズビス(3-メルカプトプロピオン酸)塩などのスズのアシレート化合物、メルカプトカルボン酸塩などを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上が使用される。なかでも、ジブチルスズジステアレート、ジブチルスズジラウレートなどのジアルキルスズジアシレート；ジブチルスズビス(3-メルカプトプロピオン酸アルコキシブチルエステル)塩などのジアルキルスズビスメルカプトカルボン酸エステルを用いるのが好ましい。

【0026】ポリウレタンを製造する方法は特に制限されず、前述のポリエステルポリオール(a)、有機ジイソシアネート(b)、鎖伸長剤(c)および必要に応じて他の成分を使用して、溶融重合、溶液重合などの公知のウレタン化反応技術を利用して、プレポリマー法、ワンショット法などのいずれで製造してもよい。なかでも、実質的に無溶媒下で溶融重合することが好ましく、特に多軸スクルー型押出機を用いる連続溶融重合が好ましい。

【0027】ポリウレタンの重合過程または重合後に、必要に応じて、ポリウレタンを製造する際に通常使用されている熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、滑剤、着色剤、加水分解防止剤、結晶核剤、耐候性改良剤、粘着性付与剤、防黴剤などの各種添加剤；ガラス繊維や有機繊維などの各種有機および/または無機繊維

維；タルク、シリカ、その他の無機充填剤などの1種または2種以上を適宜加えてもよい。

【0028】上記により得られたポリウレタンを用いて、ポリウレタン層および繊維質基体層からなる本発明の積層体をつくることができる。積層体の製法としては、ポリウレタンを加熱溶解して繊維質基体層上に積層する方法を採用する。特に、ポリウレタン層を繊維質基体層上に積層させる際に、ポリウレタン層の表面に皮革様のシボ模様、艶消し模様などを賦型すると、天然皮革に極めて類似した良好な外観、風合、触感などを有する積層体を得ることができ好ましい。

【0029】限定されるものではないが、本発明の積層体の製法の例としては、

(1) ポリウレタンを離型紙上にフィルム状に溶解押し出しまたは流延すると共に、離型紙上のポリウレタンフィルム層を押圧ロールや型板などを用いて繊維質基体に転写させると同時に繊維質基体と接着させて固定させ、その際に離型紙、押圧ロール、型板などにポリウレタン表面にシボ模様や艶消し模様などを出現させるための凹凸模様などを形成しておく方法；

(2) ポリウレタンをフィルム上に押圧ロール表面に溶解押し出しまたは流延すると共に、押圧ロール上のポリウレタンフィルム層を繊維質基体に転写させると同時に繊維質基体と接着させて固定させ、その際に押圧ロールにポリウレタン表面にシボ模様や艶消し模様などを出現させるための凹凸模様などを形成しておく方法；

(3) ポリウレタンを繊維質基体上に直接層状に溶解押し出してまたは流延させて繊維質基体層の上にポリウレタン層を形成し、ポリウレタンが固化するまでの間に凹凸模様を形成してある離型紙、押圧ロール、型板などを用いてポリウレタンを押圧して、ポリウレタンの表面にシボ模様や艶消し模様などを形成させる方法；などを挙げることができる。これらの方法を実施するに当たっては、ポリウレタン層と繊維質基体層との接着を強固にするために、接着剤やその他の接着性向上剤を繊維質基体の表面に予めコートしておいたり、含浸させたりしておいてもよい。

【0030】柔軟性、屈曲性を損なわないようにしながら耐摩耗性、耐引っ掻き性、力学的性能、耐水性、耐寒性などを積層体に付与するために、繊維質基体層上に設けるポリウレタン層の厚さは10～800 μ mであるのが好ましく、30～500 μ mであるのがより好ましい。ポリウレタン層が薄すぎると表面の耐摩耗性、耐引っ掻き性、繊維質基体層との接着性が低下し、一方ポリウレタン層が厚すぎると柔軟性、屈曲性が低下して外観、風合、触感が不良になり易い。

【0031】本発明の積層体を構成する繊維質基体層としては、通常の合成皮革や人工皮革などに用いられる織物、編み物、不織布、またはこれらを重ね合わせて一体化した繊維質基体を使用することができる。また、繊維

質基体は、木綿、麻、羊毛などの天然繊維、レーヨンやアセテートに代表される再生繊維、ナイロン、ビニロン、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリウレタン繊維などの合成繊維のうち1種または2種以上から形成しておくのがよい。

【0032】積層体に天然皮革調のしなやかさを出現させるためには、繊維質基体を構成する繊維として、0.3デニール以下、好ましくは0.1デニール以下の極細繊維を用いるのがよく、その場合に極細繊維を集束体や繊維内に繊維軸方向に多数の空隙を有するいわゆる多孔繊維の形態にしておくのが好ましい。そのような極細繊維は、例えば、溶剤に対する溶解性の異なる2種以上のポリマーを海島型や分割型に混合紡糸または複合紡糸して得られる混合繊維または複合繊維から溶解速度の速い方のポリマーを溶剤で抽出除去する方法；分解剤に対する分解速度の異なる2種以上のポリマーを海島型や分割型に混合紡糸または複合紡糸して得られる混合繊維または複合繊維から分解速度の速い方のポリマーを分解剤で分解除去する方法；或いは相溶性の低い2種以上のポリマーを混合紡糸または複合紡糸して得られる海島型や分割型の混合繊維または複合繊維を機械的または化学的にフィブリル化処理して繊維を構成してポリマーの界面で剥離させる方法などにより得ることができる。

【0033】より具体的には、例えば、ナイロンまたはポリエステルとポリスチレンとを混合紡糸または複合紡糸して得られる混合繊維または複合繊維からポリスチレンをトルエンで抽出することにより；或いはポリエステルとポリエチレンを混合紡糸または複合紡糸して得られる混合繊維または複合繊維からデカリンなどでポリエチレンを除去することにより得ることができる。しかしながら、繊維質基体は極細繊維ではなく、通常の0.3～5デニール程度の細さを有する繊維から形成されていてもよい。

【0034】積層体の用途などに応じて繊維質基体層の厚さを適宜調節することができるが、一般に、厚さが約0.5～5mm程度、好ましくは約1～2mm程度の繊維質基体を用いるのが、得られる積層体の柔軟性、屈曲性、触感などの点から好ましい。

【0035】積層体に天然皮革調の風合を付与するために、繊維質基体にポリウレタンエラストマー、またはその他の弾性重合体を含浸しておいてもよく、その場合に弾性重合体を多孔質構造を有した状態で繊維質基体中に含浸させておくと、天然皮革に一層近い風合を有する積層体を得ることができる。ポリウレタンエラストマーやその他の弾性重合体を繊維質基体中に多孔質状態で含浸させるには、例えば弾性重合体の溶液を繊維質基体中に含浸させて弾性重合体を湿式凝固させる方法などを採用すればよい。そして、繊維質基体がポリウレタンエラストマーなどの弾性重合体で含浸処理されている場合は、繊維質基体層とその上に設けたポリウレタン層との接着

性がより強固になる。

【0036】また、繊維質基体は、ポリウレタン層との接着性を高め、さらに裏革調の外観とするために、その片面または両面を起毛しておいてもよく、またその片面または両面に凹凸を付与しておいてもよい。更に、繊維質基体の片面または両面に、ポリウレタン層を形成する前に、弾性重合体または非弾性重合体よりなる多孔質および／または無孔質の被覆層を形成してあってもよく、そしてそのような被覆層の表面は必要に応じてサンドペーパーやその他により粗面化してあっても、エンボスロールなどによって凹凸を形成しておいてもよい。そして、そのような被覆層は繊維質基体の片面または両面に連続した層として形成されていても、或いは不連続な層状で形成されていてもよい。したがって、上記の説明から明らかなように、本発明の積層体では、繊維質基体層上に上記したポリエステルポリオール（a）、有機ジイソシアネート（b）、鎖伸長剤（c）を用いて製造された上記した特定のポリウレタン層が直接設けられていても、または繊維質基体層上に弾性重合体などよりなる被覆層が設けられていて、その上に上記した特定のポリウレタン層が設けられていてもよい。

【0037】そして、本発明の積層体では、上記した特定のポリウレタンよりなる層は、繊維質基体層の片面のみに設けても、両面に設けても、或いは繊維質基体層の片面または両面に設けると同時に繊維質基体層の中間に設けてもよく（すなわちポリウレタン層と繊維質基体層が3層以上で交互になっていてもよく）、積層体の用途に応じて、適宜選択するとよい。本発明の積層体全体の

	始点温度 (℃)	終点温度 (℃)	終点温度保持時間 (分)	昇降温度速度 (℃/分)
工程1	室温	→ 100	3	100
工程2	100	→ -100	1	10
工程3	-100	→ 100	0	10

【0042】〔耐摩擦溶融性〕ポリウレタンの積層体から短冊状試験片（3cm×6cm）を作成した。この短冊状試験片のポリウレタン層側を1800rpmで回転する桜製ローラー部（直径73mm、幅26mm）に荷重1.51b下で2秒間接置した後の試験片の摩擦溶融

ランク	摩擦溶融面積 (cm ²)
5	: 1cm ² 未満
4	: 1cm ² を超え2cm ² 以下
3	: 2cm ² を超え3cm ² 以下
2	: 3cm ² を超え4cm ² 以下
1	: 4cm ² を超える

【0044】〔耐摩耗性（テーパー摩耗量）〕JISK 7204に従って測定した。すなわち、ポリウレタンの積層体から直径12cmの円形の試験片を切り出した。この円形試験片のポリウレタン層側に摩耗輪（H-22）を当て、荷重1kgfで円形の試験片を1000

厚さは、積層体の用途などに応じて適宜調節できるが、一般に、約0.5～5mm程度にしておくのが、柔軟性、屈曲性、力学的性質、耐久性などの点から好ましく、約1～2mm程度であるのがより好ましい。

【0038】上記により得られるポリウレタン層と繊維質基体層とからなる本発明の積層体は、その優れた耐摩擦溶融性、耐摩耗性、耐ブリード白化性、引張強さなどの力学的性質、耐久性、耐寒性、柔軟性、屈曲性、肌触りなどの諸特性により、衣料、スポーツ用品、靴、鞆、バックなどの袋状物、箱状物、家屋などの建築物の内装材、家具用化粧材などとして有効に使用することができる。

【0039】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、以下の参考例、実施例および比較例において、結晶化エンタルピー（ΔH）、耐摩擦溶融性、耐摩耗性（テーパー摩耗性）およびブリードアウト／白化状態の測定または評価は以下の方法に従って行った。

【0040】〔結晶化エンタルピー（ΔH）〕示差走査熱量計〔理学電気（株）製、Rigaku Thermal Analysis Station TAS10〕を用いて、ポリエステルポリオールの結晶化エンタルピー（ΔH）を測定した。サンプル量は約10mgとし、窒素気流下（100ml/分）で、下記の表1に示す条件で熱量測定を行い、行程3におけるピーク面積より結晶化エンタルピー（ΔH）を求めた。

【0041】

【表1】

	始点温度 (℃)	終点温度 (℃)	終点温度保持時間 (分)	昇降温度速度 (℃/分)
工程1	室温	→ 100	3	100
工程2	100	→ -100	1	10
工程3	-100	→ 100	0	10

面積（cm²）を測定し、併せて摩擦溶融面の状態を肉眼で観察して下記の表2に示す基準によってランク付けを行った。

【0043】

【表2】

ランク	摩擦溶融面の状態
○	: 摩擦溶融が殆ど生じておらず良好
△	: 摩擦溶融が少々生じている
×	: 摩擦溶融が大きく不良

回転させて摩耗試験を行い、摩耗試験の前の試験片の重量から摩耗試験実施後の試験片の重量を差し引いて、テーパー摩耗量（摩耗によって減少した重量）（g）を求めた。

【0045】〔ブリードアウト／白化状態〕ポリウレタ

ンの積層体を 80℃で 1 週間連続的に加熱処理し、加熱処理後のポリウレタンの積層体の外観を目視によって観察して、ブリードアウト／白化の生じていないものを○、ブリードアウト／白化が生じているがその程度が少ないものを×、ブリードアウト／白化の程度がかなり大きいものを××、ブリードアウト／白化の程度が極めて

大きいものを×××として評価した。

【0046】下記の参考例、実施例および比較例で用いた化合物に関する略号と、その略号が意味する化合物名を下記の表 3 に示す。

【0047】

【表 3】

略 号	化 合 物
EG	: エチレングリコール
PG	: 1, 2-プロピレングリコール
BD	: 1, 4-ブタンジオール
ND	: 1, 9-ノナンジオール
MPD	: 3-メチル-1, 5-ペンタンジオール
TMP	: トリメチロールプロパン
Ad	: アジピン酸
AZ	: アゼライン酸
PMPA	: MPD および Ad から得られるポリエステルジオール
PMPPA	: MPD、TMP および Ad から得られるポリエステルポリオール
PNMA	: ND、MPD および Ad から得られるポリエステルジオール
PNMPA	: ND、MPD、TMP および Ad から得られるポリエステルポリオール
PMPAZ	: MPD、TMP および AZ から得られるポリエステルポリオール
PNA	: ND および Ad から得られるポリエステルジオール
PEA	: EG および Ad から得られるポリエステルジオール
PEPPA	: EG、PG、TMP および Ad から得られるポリエステルポリオール
MDI	: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
DBA	: ジブチルスズジアセテート
DBL	: ジブチルスズジラウレート

【0048】参考例 1

MPD 91.73 g および Ad 96.41 g を反応器に仕込み、常圧下、200℃で生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。反応物の酸価が 30 以下になった時点で、チタン系重縮合触媒としてテトライソプロピルチタネート 90 mg を加え、200～100 mm Hg に減圧しながら反応を続けた。酸価が 1.0 になった時点で真空ポンプにより徐々に真空度を上げて反応を完結させた。その後、100℃に冷却し、これに水を 3 重量%加えて攪拌しながら 2 時間加熱することにより、チタン系重縮合触媒を失活させ、減圧下で水を留去した後、これにスズ系ウレタン化触媒としてジブチルスズジアセテートを 10 ppm (スズ原子換算で 3.4 ppm) を加えた。これによりチタン系触媒を失活した後にスズ系ウレタン化触媒を添加したポリエステルポリオー

ル (以後、これを PMPA-A という) を得た。得られたポリエステルポリオールの数平均分子量、1 分子当たりの水酸基の数、エステル基濃度、結晶化エンタルピー (ΔH) を下記の表 4 に示す。

【0049】参考例 2～12

下記の表 4 に示すポリオール成分およびジカルボン酸成分を用いる以外は、参考例 1 と同様にしてエステル化反応を行った後、チタン系重縮合触媒を失活させ、スズ系ウレタン化触媒を加えることにより、それぞれに対応するポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオールの数平均分子量、1 分子当たりの水酸基の数、エステル基濃度、結晶化エンタルピー (ΔH) を下記の表 4 に示す。

【0050】

【表 4】

参考例	略号	ポリオール成分 (モル比)	ジカルボン酸成分 (モル比)	エステル基 濃度	f ¹⁾	数平均分子量	ΔH (J/g)	スズ触媒添加量 (ppm)
1	PMPA-A	MPD	Ad	0.156	2.00	2000	— ²⁾	DBA (10)
2	PMPPA-A	MPD/TMP (10/0.033)	Ad	0.156	2.03	2000	— ²⁾	DBA (10)
3	PMPPA-B	MPD/TMP (10/0.109)	Ad	0.156	2.10	2000	— ²⁾	DBA (10)
4	PMPPA-C	MPD/TMP (10/1.22)	Ad	0.157	3.00	2000	— ²⁾	DBL (10)
5	PNMA-A	ND/MPD (5/5)	Ad	0.141	2.00	3000	44.7	DBL (10)
6	PNMA-A	ND/MPD/TMP (5/5/0.032)	Ad	0.141	2.04	3000	44.0	DBA (10)
7	PMPAZ-A	MPD/TMP (10/0.057)	AZ	0.126	2.04	2000	— ²⁾	DBL (10)
8	PMPA-B	MPD	Ad	0.163	2.00	5000	— ²⁾	DBA (10)
9	PMPA-C	MPD	Ad	0.128	2.00	500	— ²⁾	DBA (10)
10	PNA-A	ND	Ad	0.122	2.00	2000	90.1	DBA (10)
11	PEA-A	EG	Ad	0.245	2.00	2000	72.4	DBL (10)
12	PEPPA-A	EG/PG/TMP (7/3/0.027)	Ad	0.234	2.03	1850	25.0	DBL (10)

1) 1分子当たりの水酸基の数

2) 検出されなかった

【0051】実施例1

ポリエステルポリオールとして、参考例1で得られたPMPA-Aおよび参考例4で得られたPMPPA-C、鎖伸長剤としてBD、並びに有機ジイソシアネートとして50℃に加熱溶解したMDIを、(PMPA-A:PMPPA-C):MDI:BDのモル比が(0.97:0.03):3.88:2.80で、かつこれらの総量が200g/minとなるように、定量ポンプから同軸方向に回転する二軸スクルー型押出機(30mmφ、L/D=36)に連続的に供給して、260℃で連続溶解重合を行った。生成したポリウレタンの溶融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、このペレットを80℃で6時間除湿乾燥した。次に、海成分としてポリエチレン50重量部および島成分として6-ナイロン50重量部を同一溶解系で溶解紡糸して、単繊維繊維度10デニールの複合繊維を製造した。この複合繊維を3.0倍に延伸し、捲縮を付与した後、繊維長51mmに切断し、カードで解繊した後クロスラッパウェバーでウェブとした後、ニードルパンチにより、目付650g/m²の繊維絡合不織布とした。この不織布にポリエーテル系ポリウレタンを主体とするポリウレタン組成物13重量部とジメチルホルムアミド87重量部よりなる溶液を含浸し、凝固、水洗後、複合繊維中のポリエチレンをトルエン中で抽出除去して、6-ナイロン極細繊維束状繊維とポリウレタン結合剤とからなる厚さ約1.3mmの繊維質基体を得た。この繊維質基体と押圧ロールとの間に、上記で得られたポリウレタンを、210℃で厚さ300μmのフィルム状に溶融押し出し、ポリウレタンを繊維質基体に押圧ロールで接着させることにより繊維質基体層とポリウレタン層とからなる積層体を製造した。この積層体を用いて、耐摩耗性(デバー摩耗量)、耐摩擦溶解性およびブリードアウト/白化状態の測定または評価を上記した方法で

行った。得られた結果を、下記の表6に示す。

【0052】実施例2～8

下記の表5に示すポリエステルポリオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を、表5に示す割合で用いてポリウレタンを製造した以外は、実施例1と同様にしてポリウレタンのペレットを製造し、そのペレットを用いて、実施例1と同様にして繊維質基体層とポリウレタン層とからなる積層体を製造し、耐摩耗性(デバー摩耗量)、耐摩擦溶解性およびブリードアウト/白化状態の測定または評価を上記した方法で行った。得られた結果を、下記の表6に示す。

【0053】比較例1、2、5、6、7、9

下記の表5に示すポリエステルポリオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を、表5に示す割合で用いてポリウレタンを製造した以外は、実施例1と同様にしてポリウレタンのペレットを製造し、そのペレットを用いて、実施例1と同様にして繊維質基体層とポリウレタン層とからなる積層体を製造し、耐摩耗性(デバー摩耗量)、耐摩擦溶解性およびブリードアウト/白化状態の測定または評価を上記した方法で行った。得られた結果を、下記の表6に示す。

【0054】比較例3、4、8

下記の表5に示すポリエステルポリオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を、表5に示す割合で用いてポリウレタンを製造した以外は、実施例1と同様にしてポリウレタンのペレットを製造し、そのペレットを用いて、実施例1と同様にして繊維質基体層とポリウレタン層とからなる積層体の製造を試みたが、ポリウレタンの溶融成形性が不足していて、積層体を得ることができなかった。

【0055】

【表5】

例	ポリエステルポリオール					伸縮率 (モル比)	ポリウレタン原料成分比 (モル比)		
	種類 (モル比)	エステル基 濃度	f ¹⁾	数平均 分子量	ΔH (J/g)		ポリエステル ポリオール(a)	MDI (b)	伸縮率 (c)
実施例 1	PMMA-A(参照1)/PMPPA-C(参照4) (0.97/0.03)	0.156	2.03	2000	— ²⁾	BD	1	3.88	2.80
実施例 2	PMMA-A(参照1)/PMPPA-C(参照4) (0.98/0.02)	0.156	2.02	2000	— ²⁾	BD	1	3.88	2.80
実施例 3	PMMA-A(参照1)/PMPPA-C(参照4) (0.93/0.07)	0.156	2.07	2000	— ²⁾	BD	1	3.91	2.80
実施例 4	PMPPA-A(参照2)	0.156	2.03	2000	— ²⁾	BD	1	3.88	2.80
実施例 5	PMMA-A(参照11)	0.126	2.04	2000	— ²⁾	BD	1	3.90	2.80
実施例 6	PMMA-A(参照11)	0.126	2.04	2000	— ²⁾	BD	1	3.90	2.80
実施例 7	PMMA-A(参照5)/PMPPA-C(参照4) (0.96/0.04)	0.142	2.04	2960	44.2	BD/ND(0.85/0.15)	1	5.47	4.40
実施例 8	PMMA-A(参照5)	0.141	2.04	3000	44.0	BD/ND(0.85/0.15)	1	5.47	4.40
比較例 1	PMMA-A(参照1)	0.156	2.00	2000	— ²⁾	BD	1	3.88	2.80
比較例 2	PMMA-A(参照1)/PMPPA-C(参照4) (0.97/0.03)	0.156	2.03	2000	— ²⁾	BD	1	3.69	2.80
比較例 3	PMMA-A(参照1)/PMPPA-C(参照4) (0.98/0.02)	0.156	2.02	2000	— ²⁾	BD	1	4.30	2.80
比較例 4	PMPPA-B(参照3)	0.156	2.10	2000	— ²⁾	BD	1	3.93	2.80
比較例 5	PBA-A(参照11)/PMPPA-C(参照4) (0.97/0.03)	0.241	2.03	2000	71.4	BD	1	3.88	2.80
比較例 6	PMA-A(参照10)/PMPPA-C(参照4) (0.98/0.02)	0.123	2.03	2000	89.7	BD	1	3.88	2.88
比較例 7	PMMA-C(参照9)/PMPPA-C(参照4) (0.98/0.02)	0.163	2.02	530	— ²⁾	BD	1	1.16	0.14
比較例 8	PMMA-B(参照8)/PMPPA-C(参照4) (0.98/0.02)	0.129	2.02	4940	— ²⁾	BD/ND(0.85/0.15)	1	8.49	7.41
比較例 9	PEPPA-A(参照12)	0.234	2.03	1850	25.0	BD	1	3.88	2.80

1) 1分子当たりの水酸基の数

2) 検出されなかった

【0056】

【表6】

例	テーパー 摩耗量 (mg)	耐摩擦溶解性		ブリード アウト/ 白化状態
		摩擦溶解 面積	摩擦溶解面 の状態	
実施例 1	8	5	○	○
実施例 2	9	5	○	○
実施例 3	7	5	○	○
実施例 4	9	5	○	○
実施例 5	6	5	○	○
実施例 6	8	5	○	○
実施例 7	6	5	○	○
実施例 8	6	5	○	○
比較例 1	20	3	△	○
比較例 2	28	1	×	○
比較例 3	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾
比較例 4	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾
比較例 5	22	1	×	×
比較例 6	11	5	○	×××
比較例 7	20	1	×	○
比較例 8	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾
比較例 9	29	1	×	○

1) 比較例 3、4および8では積層体が得られず、評価できなかった。

【0057】上記の表5および表6から明らかなように、本発明の積層体は、耐摩耗性（テーパー摩耗量）、耐摩擦溶解性および耐ブリード白化性の全てに優れていることがわかる（実施例1～8）。

【0058】これに対して、ポリエステルポリオールのエステル基濃度、数平均分子量、1分子当たりの水酸基の数、結晶化エンタルピー（ΔH）またはポリウレタン原料化合物の使用割合において本発明と相違するポリウレタンでは、耐摩耗性（テーパー摩耗量）、耐摩擦溶解性および耐ブリード白化性のうち少なくとも一つの性能

が不良であることがわかる（比較例1～9）。

【0059】

【発明の効果】本発明の積層体は、耐摩擦溶解性、耐摩耗性、耐ブリード白化性に優れ、しかも引張強さなどの力学的性質、耐水性等の耐久性、耐寒性などの特性においても良好であり、柔軟性や屈曲性にも富んでいて、スポーツ用品、靴、鞆、バックなどの袋状物、箱状物、家屋などの建築物の内装材、家具用の化粧材、衣料などの広範囲な用途に有効に使用することのできる。

フロントページの続き

(72)発明者 米田 久夫
岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式
会社クラレ内

(72)発明者 平井 広治
岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ
レ内